

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-136156

(43)Date of publication of application : 17.05.1994

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B29C 41/12
B29C 55/12
B29C 61/02
// B29K 77:00
B29L 7:00
C08L 77:10

(21)Application number : 04-287286

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.10.1992

(72)Inventor : FUJIMOTO KATSUHIRO

(54) AROMATIC POLYAMIDE FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a para-oriented aromatic polyamide film excellent in heat resistance, mechanical strengths, thermal dimensional stability and hygroscopic dimensional stability.

CONSTITUTION: A para-oriented aromatic polyamide film substantially consisting of a para-oriented aromatic polyamide of a logarithmic viscosity of 3.5 or above and having a rate [L] of dimensional change of film in at least one direction of below 1020, a Young's modulus of elasticity of film in an arbitrary direction of 500kg/mm² or above and an elongation of 30% or above is provided. The above rate [L] of dimensional range is defined as follows: rate of dimensional change $[L]=55 \times \Delta W - 120 \times \Delta r$ wherein Δr is the coefficient of thermal expansion (ppm/°C, 30-150°C), ΔW is hygroexpansivity (ppm/%RH, 0-55%RH).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136156

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F G	9267-4F		
B 2 9 C 41/12		7310-4F		
55/12		7258-4F		
61/02		7258-4F		
// B 2 9 K 77:00				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-287286

(22)出願日 平成4年(1992)10月26日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 藤本 克宏

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内

(54)【発明の名称】 芳香族ポリアミドフィルムおよびその製造法

(57)【要約】

【目的】 耐熱性、機械的強度、熱寸法安定性、吸湿寸法安定性に優れた、パラ配向型芳香族ポリアミドフィルムを提供する。

【構成】 対数粘度が3.5以上のパラ配向型芳香族ポリアミドより実質的になるフィルムであって、フィルム面内の少なくとも一方向の寸法変化率[L]が1020未満であり、フィルムの面内の任意の方向のヤング率が500Kg/mm²以上、伸度が30%以上であることを特徴とするパラ配向型芳香族ポリアミドフィルムおよびその製造方法。

但し、寸法変化率[L] = $55 \times \alpha_v - 120 \times \alpha$

α_r : 熱膨張率 (ppm/°C、30 ~ 150°C)

α_v : 吸湿膨張率 (ppm/%RH、0 ~ 5.5%RH)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】対数粘度が 3.5 以上のパラ配向型芳香族ポリアミドより実質的になるフィルムであって、フィルム面内の少なくとも一方向の寸法変化率 [L] が 1020 未満であり、フィルムの面内の任意の方向のヤング率が 500 Kg/mm^2 以上、伸度が 30% 以上であることを特徴とするパラ配向型芳香族ポリアミドフィルム。

但し、寸法変化率 $[L] = 55 \times \alpha_r - 120 \times \alpha_r$

α_r : 熱膨張率 ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$, $30 \sim 150^\circ\text{C}$)

α_r : 吸湿膨張率 ($\text{ppm}/\% \text{RH}$, $0 \sim 55\% \text{RH}$)

【請求項 2】対数粘度が 3.5 以上のパラ配向型芳香族ポリアミドと 95 重量部以上の硫酸とから実質的になる光学異方性ドーブを支持面上に流延し、吸湿または／および加熱により該ドーブを光学等方性に転化した後凝固させるフィルムの製造法において、凝固・水洗後の湿潤フィルムを乾燥させる際に、少なくとも一方向を 0.95 倍以下に、かつ全ての方向に 0.6 倍以上収縮させて乾燥させた後に、 $250 \sim 450^\circ\text{C}$ の温度範囲にて少なくとも一方向を 1.05 倍以上に、かつ、全ての方向が 2 倍を越えないように延伸した後、 300°C 以上の温度にて熱固定を行うことを特徴とするパラ配向型芳香族ポリアミドフィルムの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、パラ配向型芳香族ポリアミドよりなるフィルムの製造法に関するものであり、更に詳しくは、フィルムの長尺方向（以下 MD 方向と略す）および幅方向（以下 TD 方向と略す）ともに優れた機械的性能を示し、さらに耐熱性及び寸法安定性の優れたフィルムおよびその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリパラフェニレンテレフタルアミド（以下、PPTA という）に代表されるパラ配向型の芳香族ポリアミドは、特に優れた結晶性や高い融点を有し、また剛直な分子構造の故に耐熱性で高い機械的強度を有しており、近年、特に注目されている高分子素材である。その光学異方性を示す濃厚溶液から紡糸された繊維は高い強度およびモジュラスを示すことが報告され、既に工業的に実施されている。

【0003】一方、PPTA のフィルムとしての利用についてもいくつか提示されており、例えば特公昭 57-17886 号公報には PPTA の光学異方性ドーブを凝固直前に光学等方性になるまで加熱した後、凝固させることによって透明で機械的物性が等方的に優れたフィルムを得ることが記載されている。この方法で製造した PPTA フィルムは、優れた機械的性質、耐熱性、耐薬品性等を有するため、例えばフレキシブルプリント配線板 (FPC)、テープオートメーテッドボンディング (TAB) 用キャリアテープなどの絶縁基板としての応用が期待されている。

【0004】これらの用途において、配線パターンของ ファイン化に伴い、寸法精度に対する要求が厳しくなり、半導体素子、導電材料に近い熱寸法変化率および吸湿寸法変化率を有したベースフィルムが求められており、例えば特開昭 63-66233 号公報には PPTA フィルムの製造において、フィルムを湿潤状態で一定倍率以上延伸し、熱処理することにより吸湿寸法変化を小さくしたフィルムが開示されている。しかし、このフィルムは銅などの導電材料に比較して低い熱膨張率を有するため、フィルムと銅箔を張り合わせた場合に寸法変化の差によってカールが起こる問題があった。

【0005】一方、例えば特公昭 56-45421 号公報では、パラ配向性ポリアミドの芳香核にハロゲンを導入した単位を共重合することにより、吸湿寸法変化を小さくしたフィルムが提案されている。しかし、このような共重合フィルムではパラ配向性芳香族ポリアミドの結晶性を損なってしまうためか、例えば高温での熱収縮率が大きい等の欠点を有する。また高温では導入されたハロゲンの脱離のために周囲の金属等に腐食を生じてしまうという欠点をも有する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、パラ配向型芳香族ポリアミドを用いた機械的性能及び耐熱性の優れたフィルムおよびその製造法であって、特に熱寸法変化率が銅等の金属に近く、吸湿寸法安定性に優れたフィルムおよびその製造法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的に沿ったフィルムを得るべく鋭意研究を重ねた結果、湿潤状態のフィルムを収縮させながら乾燥させた後、熱延伸を行うことにより、熱寸法変化率および吸湿寸法変化率を制御することが出来ることを見だし、更に研究を重ねて本発明として完成させたものである。

【0008】即ち、本発明の第 1 は、対数粘度が 3.5 以上のパラ配向型芳香族ポリアミドより実質的になるフィルムであって、フィルム面内の少なくとも一方向の寸法変化率 [L] が 1020 未満であり、フィルムの面内の任意の方向のヤング率が 500 Kg/mm^2 以上、伸度が 30% 以上であることを特徴とするパラ配向型芳香族ポリアミドフィルム

但し、寸法変化率 $[L] = 55 \times \alpha_r - 120 \times \alpha_r$

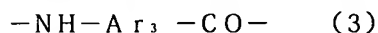
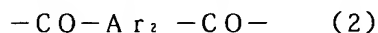
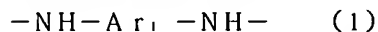
α_r : 熱膨張率 ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$, $30 \sim 150^\circ\text{C}$)

α_r : 吸湿膨張率 ($\text{ppm}/\% \text{RH}$, $0 \sim 55\% \text{RH}$)

であって、第 2 は対数粘度が 3.5 以上のパラ配向型芳香族ポリアミドと 95 重量部以上の硫酸とから実質的になる光学異方性ドーブを支持面上に流延し、吸湿または／および加熱により該ドーブを光学等方性に転化した後凝固させるフィルムの製造法において、凝固・水洗後の湿潤フィルムを乾燥させる際に、少なくとも一方向を 0.95 倍以下に、かつ全ての方向に 0.6 倍以上収縮

させて乾燥させた後に、250～450℃の温度範囲にて少なくとも一方向を1.05倍以上に、かつ、全ての方向が2倍を越えないように延伸した後、300℃以上の温度にて熱固定を行うことを特徴とするパラ配向型芳香族ポリアミドフィルムの製造法である。

【0009】本発明に用いられるパラ配向型芳香族ポリアミドは、次の構成単位からなる群より選択された単位から実質的に構成される。



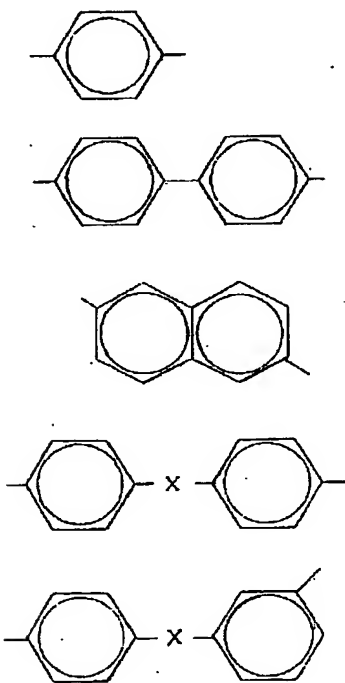
ここで Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 は各々少なくとも1個の芳香環を含んだ2価の基であり、(1)と(2)はポリマー中に存在する場合は実質的に等モルである。

【0010】本発明において、良好な機械的性能及び寸法安定性を確保するために、 Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 は各々、パラ配向型の基である必要がある。ここで、パラ配向型とは、芳香環における主鎖の結合方向がパラ位に位置しているか、または2つ以上の芳香環からなる残基において両端の主鎖の結合方向が同軸または平行であることを意味する。

【0011】このような2価の芳香族基の代表例としては(化1)等が挙げられる。

【0012】

【化1】



【0013】ここで、Xは $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ の中から選ばれる。また、これらの芳香環の水素原子の一部がアルキル基、アルコキシ基等で置換されていても良いが、フィルムの耐熱性を

考慮した場合、高温で腐食性のガスを発生する可能性のあるハロゲン、ニトロ、スルホン等の極性置換基で置換されていない方が好ましい。

【0014】 Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 はいずれも2種以上であってもよく、また相互に同じであっても異なってもよい。本発明に用いられるポリマーは、これまでに知られた方法により、各々の単位に対応するジアミン、ジカルボン酸、アミノカルボン酸より製造することが出来る。具体的には、カルボン酸基をまず酸ハライド、酸イミダゾライド、エステル等に誘導した後にアミノ基と反応させる方法が用いられ、重合の形式もいわゆる低温溶液重合法、界面重合法、熔融重合法、固相重合法等を用いることが出来る。

【0015】本発明に用いる芳香族ポリアミドには、上記した以外の基が約10モル%以下共重合されたり、他のポリマーがブレンドされたりしていてもよい。本発明に用いられる芳香族ポリアミドとして最も代表的なものは、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド(PPTA)やポリ-p-ベンズアミドである。本発明に用いる芳香族ポリアミドの重合度は、あまりに低いと本発明の目的とする機械的性質の良好なフィルムが得られなくなるため、通常3.5以上の対数粘度 η_{inh} (硫酸100mlにポリマー0.2gを溶解して30℃で測定した値)を与える重合度のものが選ばれる。

【0016】このような等方的に高い機械的性能を有するフィルムは、PPTAに代表されるパラ配向型芳香族ポリアミドの液晶原液から湿式製膜することによって得られる。但し、PPTAの液晶溶液状態から直接凝固させて得たフィルムは、引張モジュラス及び伸度の異方性が大きいため、等方的な物性を得るのがきわめて困難であり、後述するように一旦液晶状態で押し出し、光学等方化した後に凝固させて得たフィルムが好ましく用いられる。

【0017】本発明のフィルムの厚さは、4 μ 以上、100 μ 以下が好ましい範囲であり、6 μ 以上、75 μ 以下が更に好ましい。本発明のフィルムはフィルム面内の少なくとも一方向の寸法変化率[L]が1020未満であることが肝要である。これは以下の理由による。FPC、TAB等のキャリアテープとしてフィルムを用いる場合は、張り合わせる銅板とフィルムの寸法変化の差によってカールが起こるという問題が発生する。通常銅板との張り合わせには熱硬化型の接着剤が用いられる。従って銅張板のカールは接着剤硬化時の状態(150℃、0%RH)と通常の銅張板使用条件(30℃、55%RH)での銅板とフィルムとの寸法変化の差によって決まり、寸法変化の差が小さいほどカールは少ない。この寸法変化の差[A(ppm)]は熱膨張率 α_1 、吸湿膨張率 α_2 を用いて次式で表される。

【0018】

【数1】

$$\begin{aligned}
 A &= \text{湿度差} \times (\alpha_w (\text{フィルム}) - \alpha_w (\text{cu})) - \text{温度差} \times (\alpha_r (\text{フィルム}) - \alpha_r (\text{cu})) \\
 &= 55 \times (\alpha_w (\text{フィルム}) - 0) - 120 \times (\alpha_r (\text{フィルム}) - 16.5) \\
 &= 55 \times \alpha_w (\text{フィルム}) - 120 \times \alpha_r (\text{フィルム}) + 1980
 \end{aligned}$$

【0019】検討の結果、寸法変化の差[A]が3000ppm未満であれば銅張板のカールは良好であった。従って次式を満足する α_r 、 α_r のフィルムを用いる事により、カール性の良好な銅張板を作成することが可能となる。

$$55 \times \alpha_r - 120 \times \alpha_r + 1980 < 3000$$

即ち次式の寸法変化率[L]が1020未満であることが必要である。

$$【0020】 [L] = 55 \times \alpha_r - 120 \times \alpha_r$$

[L]の下限は特に限定されるものではないが、上式より考えた場合-4000以上が好ましい。また、 α_r 、 α_r も特に限定されるものではないが、銅張り工程より考えた場合、 α_r は-20~70ppm/%RH、 α_r は-20~50ppm/°Cの範囲のものが好ましい。

【0021】本発明のフィルムは、引張弾性率が500Kg/mm²以上である必要があり、600Kg/mm²以上が好ましい。本発明のフィルムは、使用する際のハンドリング性を確保するために、30%以上の伸度を有することが必要である。本発明のフィルムは例えば次のような方法で製造される。

【0022】まず芳香族ポリアミドを溶剤に溶解する。溶剤としては、濃硫酸、クロル硫酸、フルオル硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、などの強酸が用いられる。原液中のポリマー濃度は、常温、またはそれ以上の温度で光学異方性をしめす濃度以上が好ましく用いられ、具体的には約10重量%以上、好ましくは約12重量%以上15重量%以下で用いられる。原液の調製に当たっては、空気を断つのが好ましく、通常窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気中や真空中で行う。原液は、必要に応じて加熱して調製することが出来、脱泡、濾過などを受けることもできる。

【0023】このようにして調製した原液を、ドクターナイフを使って、あるいはダイから押しだしてフィルム状に流延し、そのまま凝固させても良いが、特に液晶原液を使った場合には、加熱や吸湿によって流延原液を光学等方性に変え、ついで凝固させるのが好ましい。流延中あるいは液晶から光学等方化している間は、原液は空気あるいは酸素との接触を避けるのが好ましい。

【0024】凝固液としては、水、希硫酸、水酸化ナトリウム溶液、塩化ナトリウム溶液などを用いることが出来る。凝固浴の温度は特に制限されるものではなく、通常約-10°C~50°Cの範囲で行われる。凝固されたフィルムはそのままでは酸が含まれているため、加熱による機械的物性の低下の少ないフィルムを製造するためには酸分の洗浄、除去をできるだけ行う必要がある。酸分

の除去は具体的には500ppm以下まで行うことが望ましい。洗浄液としては通常水が用いられるが、必要に応じて温水で行ったり、アルカリ水溶液で中和洗浄した後、水などで洗浄してもよい。洗浄は例えば洗浄液中で走行させたり、洗浄液を噴霧する等の方法により行われる。

【0025】洗浄されたフィルムは次に乾燥されるが、本発明において特定の範囲で収縮させながら乾燥することは非常に重要であり、収縮させながら乾燥することで従来のフィルムに比べ熱寸法変化率を制御することが可能となり、また伸度を向上することも可能となる。ここで収縮させながら乾燥させるとは、フィルムの面積をゲルフィルム状態より小さくしながら乾燥することを意味する。

【0026】収縮させる方法はフィルムそのものの収縮力を利用することで容易に行うことができる。収縮倍率は少なくとも一方向が0.95倍以下であり、かつ全ての方向で収縮倍率が0.6倍以上になるように収縮する必要がある。0.6倍未満では収縮力が極端に弱くなり、フィルムの部分的な収縮によりフィルムに部分的なシワが発生し平面性が損なわれたり、カールを生じてしまったりする。また乾燥時0.95倍以下に収縮させないと熱寸法変化率が小さくなりすぎてしまい目的とする寸法安定性が得られないので好ましくない。

【0027】収縮させつつ乾燥するには、例えばロール間で収縮させながら乾燥したり、テンター乾燥機を用いて収縮させながら乾燥したりすることにより達成できる。乾燥に係る他の条件は、特に制限されるものではなく、加熱空気（空気、窒素、アルゴンなど）や常温気体による方法、電気ヒーターや赤外線ランプなどの放射熱の利用法、誘電加熱法などの手段から自由に選ぶことができる。乾燥温度は常温以上であればよいが、乾燥速度を考慮すれば100°C以上が好ましい。乾燥の最高温度は、特に制限されるものではないが、乾燥のエネルギーやポリマーの分解性等を考慮すれば、400°C以下が好ましい。

【0028】乾燥されたフィルムは次に熱延伸される必要がある。熱延伸は250~450°Cの範囲で一方向または直角をなす二方向に1.05倍以上延伸しかつ全ての方向の延伸倍率が2.0を越えないように延伸するものである。延伸はフィルムの一方向のみを延伸する方法、一方向に延伸した後、該延伸方向と直角方向に延伸する方法、あるいは互いに直角をなす二方向に延伸する方法の、いずれの方法で行ってもよい。延伸温度は250°C未満では延伸が困難であり、450°Cを越えると、

ポリマーの分解等により脆化し延伸することができないので好ましくない。より好ましくは300～400℃で延伸する方がよい。

【0029】また延伸倍率が全ての方向で1.05倍未満であると湿度寸法変化率が大きくなり、目的とする寸法安定性が得られないので好ましくない。又一方でも延伸倍率が2.0倍を越えた場合はフィルムの破断が生じてしまい好ましくない。延伸させる手段としては一対以上のロール群を用いて延伸する方法、テンターを用いて延伸する方法、及びこの両者を用いて延伸する方法、二軸延伸機を用いる方法等の従来の技術を用いることができる。

【0030】これらの延伸方法において延伸速度は1～100%/分の範囲が好ましい。また延伸前に、フィルムが高度に結晶化しない程度に予熱することはスムーズな延伸ができて好ましい。このようにして得られたフィルムは300℃以上の温度で緊張下または制限収縮下で熱固定を行う必要がある。300℃未満の温度で熱固定を行った場合は湿度寸法変化率が大きくなり目的とする寸法変化率を有したフィルムを得ることができない。熱固定温度の上限は特に制限されるものではないが、ポリマーの分解等を考慮した場合、500℃以下で行った方が好ましい。

【0031】

【実施例】以下に実施例により、本発明を更に詳しく説明する。なお、フィルムの厚さは、直径2mmの測定面を持ったダイヤルゲージで測定した。強伸度及びモジュラスは、定速伸張型強伸度試験機を用い、周長方向については測定長100mm、引張速度50mm/分で測定した。フィルムの熱膨張率は、熱機械分析装置(TMA)を用いて測定した。フィルムの湿度膨張率はフィルムに約5cm間隔で印を2点つけ、フィルムを200℃で2時間乾燥した後の2点間の距離と、乾燥後のフィルムを55%RH雰囲気下にて1週間以上放置し完全に吸湿が平衡に達した後の2点間の距離を測定顕微鏡により測定して求めた。またこの熱膨張率、吸湿膨張率の値を用いて式1より寸法変化率の計算を行った。

【0032】

【実施例1】濃度99.5%の濃硫酸に $\eta_{inh}=6$.1のPPTAを60℃で溶解し、ポリマー濃度12%の原液を調製した。この原液を、60℃に保ったまま、真空下に脱気した。タンクからフィルタを通し、ギアポンプにより送液し、0.3mmX300mmのスリットを有するTダイから、タンタル製のベルト上にドーブをキャストし、相対湿度約12%、温度約105℃の空気を吹き付けて、流延ドーブを光学等方化し、ベルトと共に5℃の水の中に導いて凝固させた。ついで凝固フィルムをベルトから引き剥し、約30℃の温水中、次に0.5%NaOH水溶液中、更に室温の水の中を走行させて洗浄して、ゲルフィルムを得た。

【0033】このゲルフィルムを、テンターを用いてTD方向に収縮させながら、200℃にて乾燥を行った。次いで、テンターを用いて320℃にてTD方向に延伸を行った。その後320℃にて一分間熱固定を行った。この時の収縮倍率、延伸倍率を表1に示す。また物性を表2に示す。表の様にこのフィルムは優れた寸法変化率、物性を有していた。

【0034】

【実施例2～5】実施例1と同じ方法で得られたゲルフィルムをロール間で直行する二方向に収縮させながら、200℃にて乾燥を行った。次いで熱延伸ロールを用いてMD方向に延伸した後、テンターを用いてTD方向に延伸を行った。その後350℃にて一分間熱固定を行った。この時の収縮倍率、延伸倍率、延伸温度を表1に示す。また物性を表2に示す。表の様にこのフィルムは優れた寸法変化率、物性を有していた。

【0035】

【実施例6～7】実施例1と同じ方法で得られたゲルフィルムを二軸延伸機を用いて、直行する二方向に収縮させながら、200℃にて乾燥を行った。次いで熱延伸機を用いてMD、TD方向に延伸を行った。その後350℃にて一分間熱固定を行った。この時の収縮倍率、延伸倍率、延伸温度を表1に示す。また物性を表2に示す。表の様にこのフィルムは優れた寸法変化率、物性を有していた。

【0036】

【比較例1】実施例1と同じ方法で得られたゲルフィルムを二軸延伸機を用いて直行する二方向に収縮させながらMD方向に0.9倍、TD方向に0.5倍乾燥収縮を行った。この条件では収縮倍率が大きいため、乾燥フィルムは波打ってしまい平坦なフィルムを得ることはできなかった。

【0037】

【比較例2】MD、TD方向ともに0.97倍乾燥収縮を行う以外は実施例6と同じ方法で、フィルムを製造した。この時の延伸倍率、延伸温度を表1に、物性を表2に示す。この条件では収縮倍率が小さいために α_r が小さくなりすぎ、寸法変化率Lは大きいものとなった。

【0038】

【比較例3】MD、TD方向ともに1.02倍熱延伸を行う以外は実施例6と同じ方法で、フィルムを製造した。この時の延伸倍率、延伸温度を表1に、物性を表2に示す。この条件では延伸倍率が小さいために α_r が低下せず、寸法変化率Lはかなり大きい物となった。

【0039】

【比較例4】実施例2と同じ方法で得られた収縮乾燥フィルムをMD方向に2.1倍延伸しようとしたところ、途中でフィルムが破断してしまった。

【0040】

【比較例5】実施例2と同じ方法で得られた収縮乾燥フ

フィルムを230℃でMD方向に1.05倍延伸しようとしたところ、途中でフィルムが破断してしまった。

【0041】

【比較例6】470℃にて熱延伸を行う以外は実施例6と同じ方法でフィルムを製造した。この時の延伸倍率、延伸温度を表1に示す。このフィルムは伸度が小さく、ぼろぼろであり各種物性の測定ができなかった。

【0042】

【比較例7】実施例1と同じ方法で得られたゲルフィルムをゲルフィルムの状態でロール延伸機を用いてMD方向に1.35倍延伸した後、テンターを用いてTD方向に1.35倍延伸を行った。その後定長で200℃にて乾燥を行った後、350℃にて一分間熱固定を行った。このフィルムの物性を表2に示す。表のように α_T が低下し過ぎ、寸法変化率は悪いものとなった。

【0043】

【比較例8】実施例1と同じ方法で得られたゲルフィルムをゲルフィルムの状態でテンターを用いてMD、TD方向に1.15倍延伸を行った。その後定長で370℃にて熱風乾燥を行った後、320℃にてMD、TD方向に5%収縮させて熱固定を行った。このフィルムの物性を表2に示す。表のように α_T があまり低下せず、寸法変化率は悪いものとなった。

【0044】

【表1】

	収縮倍率		温度	熱延伸倍率	
	MD	TD		MD	TD
実施例1	0.65	1.00	320	1.50	1.00
実施例2	0.60	0.65	320	1.35	1.15
実施例3	0.80	0.80	270	1.20	1.20
実施例4	0.95	0.95	350	1.14	1.19
実施例5	0.95	0.95	350	1.05	1.15
実施例6	0.77	0.77	350	1.30	1.30
実施例7	0.88	0.88	350	1.15	1.15
比較例1	0.90	0.55	—	—	—
比較例2	0.97	0.97	320	1.10	1.10
比較例3	0.90	0.90	320	1.02	1.02
比較例4	0.65	0.65	320	2.10	—
比較例5	0.80	0.80	230	1.05	—
比較例6	0.80	0.80	460	1.05	1.05

【0045】

30 【表2】

	フィルム 厚み	強度 Kg/mm ²		伸 度 %		モジュラス Kg/mm ²		吸湿膨張率 X10 ⁻⁶ /%RH		熱膨張率 X10 ⁻⁶ /°C		L	
	μm	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
実施例 1	63	36	37	52	54	1020	1100	10	52	3	15	190	1060
実施例 2	68	32	29	43	52	890	750	44	61	10	29	1220	-125
実施例 3	56	35	35	51	54	1050	1090	58	49	16	18	1270	535
実施例 4	24	47	41	32	45	1450	1240	19	36	2	12	805	540
実施例 5	29	32	46	50	32	1110	1390	50	30	9	12	1670	210
実施例 6	28	41	39	35	38	1210	1160	23	45	3	15	905	675
実施例 7	26	41	43	42	40	1250	1360	36	68	14	18	300	1580
比較例 2	34	38	39	36	32	1270	1360	26	40	3	9	1070	1120
比較例 3	32	31	29	62	65	1050	1070	69	96	17	28	1755	1920
比較例 7	53	35	34	37	47	1350	1420	12	54	-6	5	1380	2370
比較例 8	20	31	27	19	20	920	870	35	38	7	8	1085	1130

【0046】

【発明の効果】本発明のフィルムはパラ配向芳香族ポリアミドが持っている、優れた耐熱性、機械的性能、耐薬品性等に加えて実施例に示すように、熱寸法変化率および吸湿膨張率を制御できることが特徴である。このため、本フィルムは、特に寸法精度を要求される、フレキシブルプリント配線板（FPC）、テープオートメーテッドボンディング（TAB）用キャリアテープ等絶縁基*

*板、磁気テープや磁気ディスク等の磁気記録媒体のベースフィルムをはじめ、電気機器の絶縁材料として有用なものである。これに加えて、本フィルムは、熱膨張率が比較的金属に近いため、FPC、TAB等、金属と張り合わせて用いる用途において、カールが生じにくく、また伸度が大きいためプロセスにおけるハンドリングが良好であるという特徴を有する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

B29L 7:00

C08L 77:10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

4F

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.